

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349394

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C30B 15/04  
C30B 29/06  
H01L 21/02  
H01L 21/322

(21)Application number : 10-172274

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1998

(72)Inventor : IIDA MAKOTO

TAMAZUKA MASARO

KIMURA MASAKI

MURAOKA SHOZO

(54) NITROGEN-DOPED SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER HAVING LOW DEFECT DENSITY AND IT PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a nitrogen-doped silicon single crystal wafer in high productivity by excluding dislocation cluster while remaining excess interstitial silicon atoms over the whole surface or a part of crystal.

SOLUTION: A silicon single crystal is grown by Czochralski process by pulling up the crystal while doping the crystal with nitrogen under a condition to hold excess interstitial silicon atoms over the whole area of a part of the crystal. The distribution of defect is shifted to the high-speed side of the pull-up speed and the generation of dislocation cluster ordinarily occurring at an I-rich region is prevented by this process. Accordingly, the controlling tolerance is widened and the control becomes easy when the crystal is pulled up in a region having I-rich region over the whole surface or a part of the crystal and a silicon single crystal having extremely low defect density and free from dislocation cluster even in an I-rich region can be produced in high productivity. Preferably, the amount of doped nitrogen is  $\geq 1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> and the oxygen concentration in the crystal is  $\leq 1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The silicon single crystal wafer characterized by eliminating the rearrangement cluster although it is the silicon single crystal wafer raised by the Czochralski method and the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously.

[Claim 2] The silicon single crystal wafer characterized by being the silicon single crystal wafer raised by the Czochralski method, and doping nitrogen, and the silicon between grids existing in the whole crystal surface or some fields superfluously.

[Claim 3] The silicon single crystal wafer characterized by eliminating the rearrangement cluster although it is the silicon single crystal wafer raised by the Czochralski method, and nitrogen is doped and the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously.

[Claim 4] The silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by eliminating the hole mold defect from the whole crystal surface thru/or claim 3.

[Claim 5] Said doped nitrogen concentration is  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>. Silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 2 characterized by being above thru/or claim 4.

[Claim 6] An oxygen density is  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> during a crystal. Silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 1 characterized by being the following thru/or claim 5.

[Claim 7] The silicon single crystal wafer which is a silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of said claim 2 thru/or claim 6, and is characterized by carrying out out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer by heat treatment.

[Claim 8] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up on the conditions from which the silicon between grids becomes superfluous in the whole crystal surface or some fields while doping nitrogen in case a silicon single crystal is raised with the Czochralski method.

[Claim 9] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up on the conditions which the silicon between grids becomes superfluous in the whole crystal surface or some fields, doping nitrogen, and a hole mold defect does not produce all over a crystal in case a silicon single crystal is raised with the Czochralski method.

[Claim 10] In case a silicon single crystal is raised with the Czochralski method, a pull-up rate is set to F [mm/min]. When the average of inclination is expressed with G [°/mm] from the melting point of silicon whenever [ crystal internal temperature / of the pull-up shaft orientations between 1400 degrees C ], [ when pulling up a crystal in the I-rich field of the defective distribution map in which having set the axis of abscissa as the distance D from a crystal center to the crystal circumference [mm], and having shown defective distribution by setting an axis of ordinate as the value of F/G [mm<sup>2</sup> / °, and min] ] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up a crystal, doping nitrogen.

[Claim 11] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 8 characterized by facing raising a crystal and impressing a magnetic field with said Czochralski method thru/or claim 10.

[Claim 12] It is said nitrogen concentration to dope  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 8 characterized by considering as the above thru/or claim 11.

[Claim 13] It is an oxygen density during a crystal  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> The manufacture approach of

the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of claim 8 characterized by considering as the following thru/or claim 12.

[Claim 14] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by adding heat treatment to the silicon single crystal wafer obtained by the approach indicated in any 1 term of said claim 8 thru/or claim 13, and carrying out out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer.

[Claim 15] The manufacture approach of the silicon single crystal wafer indicated to claim 14 characterized by performing said heat treatment with rapid heating and quick cooling equipment.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a silicon single crystal wafer with few crystal defects, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the quality demand to the silicon single crystal produced with the Czochralski method (it is hereafter written as a CZ process) used as the substrate has been increasing with detailed-izing of the component accompanying high integration of semiconductor circuits, such as DRAM. The defect of a single crystal growth reason in which the oxide film proof-pressure property especially called grown-in (Grown-in) defects, such as FPD, LSTD, and COP, and the property of a device are worsened exists, and importance is attached to reduction of the consistency and size.

[0003] In explaining these defects, it explains being known generally about the factor which determines each concentration of the point defect of the hole mold first called the Vacancy (it may outline Vacancy and Following V) incorporated by the silicon single crystal, and the mold silicon point defect between grids called Interstitial-Si (it may outline Interstitial-Si and Following I) incorporated.

[0004] In a silicon single crystal, V fields are Vacancy, i.e., the crevice generated from lack of a silicon atom, and a field with many things like a hole. With an I region It is the thing of a field with many lumps of the rearrangement and the excessive silicon atom which are generated when a silicon atom exists too much. Between V field and an I region The neutral (it may outline Neutral and Following N) field without lack of an atom or an excess (few) will exist. And with [ even if said grown-in defects (FPD, LSTD, COP, etc.) occur when V and I are in a condition / \*\*\*\*\*/ to the last, and it has the bias of some atoms ] saturation [ below ], it has turned out that it does not exist as a defect.

[0005] The concentration of both this point defect is decided from the pull-up rate (growth rate) of the crystal in a CZ process, and relation with the temperature gradient G near [ under crystal ] the solid-liquid interface, and existence of the defect of the shape of a ring called OSF (an oxidation induction stacking fault, Oxidation Induced Stacking Fault) is checked in the boundary neighborhood of V field and an I region.

[0006] A classification of the defect of these crystal growth reason calls the V-rich field the field where grown-in defects by which it is considered as the void reason to which hole type point defects gathered when a growth rate is a high speed comparatively, the above before and after 0.6 mm/min and, such as FPD, LSTD, and COP, exist in high density throughout the direction of the diameter of a crystal, for example, and these defects exist. Moreover, when a growth rate is 0.6 or less mm/min, the field where the above-mentioned OSF ring is generated from the circumference of a crystal with the fall of a growth rate, the defect of ratio of length to diameter (the cable address of the dislocation loop between Large Dislocation:grids, LSEPD, LFPD, etc.: these are also called a rearrangement cluster) considered to be a dislocation loop reason by the outside of this ring exists in a low consistency, and these defects exist is called the I-rich field. Furthermore, if a growth rate is made into a low speed below at 0.4 mm/min order, an OSF ring will condense and disappear at the core of a wafer, and the whole surface will serve as an I-rich field.

[0007] Moreover, the existence of the field where neither FPD of a hole reason, LSTD, COP nor LSEPD of a dislocation loop reason and LFPD exist called N field to the outside of an OSF ring is discovered in the middle of a V-rich field and an I-rich field recently. This field is the I-rich field side which is not so rich as there is almost no precipitation of oxygen by being in the outside of an OSF ring when oxygen precipitation heat treatment is performed and the contrast of a deposit is checked by X-ray observation etc., and rearrangement clusters, such as LSEPD and LFPD, are formed.

[0008] Since this N-field existed aslant to growth shaft orientations by the usual approach when a growth rate is lowered, it existed only in the part in the wafer side. About this N-field, it has recited that a parameter called F/G which is the ratio of a pull-up rate (F) and a crystal solid-liquid interface shaft-orientations temperature gradient (G) determines the total concentration of a point defect by the Voronkov theory (V. V. Voronkov; Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625-643). Only a crystal into which a core serves as an I-rich field on the outskirts across N-field in a V-rich field at a certain pull-up rate since it pulls up in a field, and the rate must be regularity and G has distribution in a field when it thinks from this was obtained.

[0009] Then, distribution of G within a field was improved, and when this N-field where that it is only slanting existed was pulled up lowering for example, the pull-up rate F gradually, the crystal with which N-field spread all over width at a certain pull-up rate could be manufactured recently. Moreover, in order to expand the crystal of this whole surface N-field in the die-length direction, if a pull-up rate when this N-field spreads horizontally is maintained and pulled up, it can attain to some extent. Moreover, when adjusting the pull-up rate in consideration of G changing so that it might be amended and F/G might become fixed to the last as the crystal grew, as it is, the crystal used as a whole surface N-field could be expanded also in the growth direction. A grown-in defect does not exist in this whole surface N-field crystal at all, but an oxide-film proof-pressure property is also good.

[0010] There is the cooling-slowly method as a defective decreasing method currently performed in the present condition besides above. By pulling up the crystal in a field which this is a comparatively quick pull-up rate, and is called a whole surface V-rich field in a crystal and in which a hole exists superfluously, and lengthening pass time of a 1150-1080-degree C temperature zone region during crystal pulling, it is the approach of reducing the consistency of a defect and, thereby, the oxide-film proof-pressure property is improved.

[0011] Moreover, a pull-up rate is made late, there is a method of pulling up a crystal in a field in which the silicon between grids called an I-rich field exists superfluously, COP etc. hardly exists but its oxide-film proof-pressure property is also good according to this approach. Furthermore, it is V from the former. - The approach of doping nitrogen is performed into the rich crystal, and what has very few FPD and COP is made.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it carries out from Voronkov's theory when it is going to extend and manufacture a super-low defective field like a whole surface N-field into the whole crystal, and it is going to accelerate the pull-up rate F Although what is necessary is just to have enlarged the solid-liquid interface shaft-orientations temperature gradient G of a crystal, since it was necessary to make G into homogeneity in the longitudinal direction of a crystal and a limitation was in the structure in a furnace of crystal growth equipment (hot zone: HZ), there was a limitation in accelerating a growth rate. Moreover, the control range of the pull-up rate used as N-field was narrow, and it was difficult to expand N-field to the shaft orientations of a crystal, and unsuitable for fertilization.

[0013] Moreover, even if the V-rich field cooling-slowly method lowers the consistency of a defect, enlarging size of a defect is checked and it has not become fundamental solution. Furthermore, it turns out that a huge dislocation loop (rearrangement cluster) exists in an I-rich crystal, a current leaks through this rearrangement in a device, and stopping achieving the function as a P-N junction is known. Moreover, gettering capacity is [ that precipitation of oxygen cannot happen easily rather than a V-rich crystal ] insufficient if the same oxygen density compares.

[0014] And although a grown-in defect was not observed apparently, when the crystal (a V-rich crystal mostly) of the usual CZ process which doped nitrogen evaluated in the detail, there is only

effectiveness that nitrogen suppresses condensation of a defect and it was checked that a small defect exists in high density in large quantities. It was not so good when oxide-film proof-pressure measurement of this crystal was furthermore performed.

[0015] This invention was made in view of such a trouble, its control width of face is wide under a high speed, and it continues all over an I-rich crystal under the manufacture conditions which are easy to control, and aims at obtaining the silicon single crystal wafer by the CZ process which consists of an I-rich field which is super-low defect density and eliminated especially the rearrangement cluster, maintaining the sex from Takao.

[0016]

[Means for Solving the Problem] It was accomplished in order that this invention might attain said purpose, and it is the silicon single crystal wafer with which invention which carried out the account publication at claim 1 of this invention was raised by the Czochralski method, and although the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously, it is the silicon single crystal wafer characterized by eliminating the rearrangement cluster.

[0017] And invention indicated to claim 2 is the silicon single crystal wafer raised by the Czochralski method, and is a silicon single crystal wafer characterized by doping nitrogen and the silicon between grids existing in the whole crystal surface or some fields superfluously.

[0018] Invention furthermore indicated to claim 3 is the silicon single crystal wafer raised by the Czochralski method, and although nitrogen is doped and the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously, it is a silicon single crystal wafer characterized by eliminating the rearrangement cluster.

[0019] And invention indicated to claim 4 shall be the silicon single crystal wafer indicated by claim 1 thru/or claim 3, and the hole mold defect shall be eliminated from the whole crystal surface.

[0020] And it is the doped nitrogen concentration like claim 5 in this case  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> It considers as the above and is an oxygen density during a crystal like claim 6  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> It can consider as the following.

[0021] And invention indicated to claim 7 of this invention is the silicon single crystal wafer indicated in any 1 term of said claim 2 thru/or claim 6, and out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer is carried out by heat treatment.

[0022] And such a manufacture approach of a silicon single crystal wafer is the manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up on the conditions from which the silicon between grids becomes superfluous in the whole crystal surface or some fields, doping nitrogen, in case a silicon single crystal is raised with the Czochralski method, as indicated to claim 8 of this invention.

[0023] Thus, if a crystal is pulled up doping nitrogen, while defective distribution will pull up and shifting to the high-speed side of a rate, the rearrangement cluster which should be generated to an I-rich field is eliminated. Therefore, if the whole surface or a part pulls up a crystal in the field which is an I-rich field, though control width of face is wide, and control is also easy width of face and it is an I-rich field, the super-low defective silicon single crystal wafer which eliminated the rearrangement cluster can be maintained, and the sex from Takao can be manufactured.

[0024] Furthermore, in case invention indicated to claim 9 raises a silicon single crystal with the Czochralski method, it is the manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up on the conditions which the silicon between grids becomes superfluous in the whole crystal surface or some fields, doping nitrogen, and a hole mold defect does not produce all over a crystal. If it does in this way, since [ the whole surface or a part of ] formation of the so-called V-rich field and OSF ring with which a hole mold defect exists is eliminated can pull up a crystal easily in the field which is an I-rich field.

[0025] In addition, invention indicated to claim 10 of this invention In case a silicon single crystal is raised with the Czochralski method, a pull-up rate is set to  $F$  [mm/min]. When the average of inclination is expressed with  $G$  [°/mm] from the melting point of silicon whenever [ crystal internal temperature / of the pull-up shaft orientations between 1400 degrees C ], [ when pulling up a crystal in the I-rich field of the defective distribution map in which having set the axis of abscissa as the distance  $D$  from a crystal center to the crystal circumference [mm], and having shown defective distribution by setting an axis of ordinate as the value of  $F/G$  [mm<sup>2</sup> / °, and min] ] It is the

manufacture approach of the silicon single crystal wafer characterized by pulling up a crystal, doping nitrogen.

[0026] Thus, a rearrangement cluster is eliminated while a pull-up rate will shift to a high-speed side, if the average G of inclination is controlled from the pull-up rate F of a crystal, and the melting point of silicon whenever [ crystal internal temperature / of the pull-up shaft orientations between 1400 degrees C ] and a crystal is pulled up, doping nitrogen based on the defective distribution map of drawing 1 which analyzed and searched for the result of an experiment and investigation so that it may be settled in an I-rich field. Therefore, if it pulls up on I-rich field crystal manufacture conditions, doping nitrogen, control width of face is wide, control is also easy, and since it can pull up comparatively at high speed, the sex from Takao can be maintained and a silicon single crystal wafer can be manufactured.

[0027] Namely, according to this approach, the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously, but The silicon single crystal wafer with which the rearrangement cluster is eliminated, or nitrogen is doped. And the silicon single crystal wafer or nitrogen with which the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously is doped. And although the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously, the silicon single crystal wafer with which the rearrangement cluster is eliminated can be manufactured. These silicon single crystal wafers are excellent in an oxide-film proof-pressure property, and have the property that the defect of a leak system does not occur.

[0028] In this case, as indicated to claim 11, it is desirable to face to raise a crystal and to impress a magnetic field with the Czochralski method. Thus, according to the so-called MCZ method, it multiplies by the effectiveness of a nitrogen dope and a pull-up rate shifts to a high-speed side. Therefore, if it pulls up on I-rich field crystal manufacture conditions, impressing a magnetic field and doping nitrogen, control width of face is wide, control is also easy, and a pull-up rate can be accelerated, the sex from Takao can be maintained, and the silicon single crystal wafer of a super-low defect can be manufactured.

[0029] Moreover, it is the nitrogen concentration doped as indicated to claim 12  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> Carrying out above is desirable. This is  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>, in order to control formation of the rearrangement cluster in an I-rich crystal and to extinguish it. It is because carrying out above is desirable.

[0030] Furthermore, as indicated to claim 13, it is an oxygen density during a crystal  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> Considering as the following is desirable. Thus, formation of hypoxia, then a crystal defect can be controlled further, and the abnormality precipitation of oxygen in heat treatment can also be reduced.

[0031] Next, invention indicated to claim 14 of this invention is the manufacture approach of a silicon single crystal wafer of adding heat treatment to the silicon single crystal wafer obtained by claim 8 thru/or the approach according to claim 13, and having been made to carry out out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer to it. If it does in this way, there is no nitrogen in a wafer front face, and abnormality precipitation of oxygen can be prevented. Moreover, since nitrogen contains the bulk section of a wafer, a deposit of oxygen is promoted and it can manufacture the wafer which fully has the in thorin chic gettering effectiveness (the IG effectiveness).

[0032] In this case, as indicated to claim 15, it is desirable to perform said heat treatment with rapid heating and quick cooling equipment [for it to be hereafter called RTA (Rapid Thermal Annealer) equipment]. This equipment is an automatic continuation thermal treatment equipment of single wafer processing, and it can perform effective heat treatment of a short time for several seconds - hundreds of seconds, without giving the prolonged heat history with much evil to a wafer, since heating before and behind heat treatment and cooling are performed in several seconds - hundreds of seconds.

[0033] Hereafter, although explained to a detail per this invention, this invention is not limited to these. In advance of explanation, lessons is taken from each vocabulary, and it explains beforehand. 1) K2 Cr 2O7 after cutting down a wafer from the silicon single crystal rod after growth and etching and removing a surface distortion layer with the mixed liquor of fluoric acid and a nitric acid in FPD (Flow Pattern Defect) A pit and a ripple pattern arise by etching a front face with the mixed liquor of fluoric acid and water (Secco etching). This ripple pattern is called FPD, and the defects of oxide-



film pressure-proofing increase in number, so that the FPD consistency within a wafer side is high (refer to JP,4-192345,A).

[0034] 2) When the same Secco etching as FPD is performed, call SEPD (Secco Etch Pit Defect) a thing without FPD, a call, and a flow pattern for the thing accompanied by a flow pattern (flow pattern) with SEPD. When it is thought in this that large SEPD (LSEPD) 10 micrometers or more originates in a rearrangement cluster and a rearrangement cluster exists in a device, a current leaks through this rearrangement and it stops achieving the function as a P-N junction.

[0035] 3) Cut down a wafer from the silicon single crystal rod after growth, and carry out cleavage of the wafer to LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) after etching and removing a surface distortion layer with the mixed liquor of fluoric acid and a nitric acid. Incidence of the infrared light can be carried out from this cleavage plane, and the defect scattering light which exists in a wafer can be detected by detecting the light which came out from the wafer front face. About the scatterer observed here, it is a society etc., there is already a report, and it is regarded as the oxygen sludge (J. J.A.P. Vol.32, P3679, 1993 reference). Moreover, the result that it is the void (hole) of octahedron is also reported by the latest research.

[0036] 4) the defect which becomes the cause of degrading oxide film pressure-proofing of the core of a wafer, with COP (Crystal Originated Particle) -- it is -- Secco -- by SC-1 washing (washing by the mixed liquor of  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$ ), the defect set to FPD if dirty works as a selection etching reagent, and is set to COP. The diameter of this pit is investigated with light scattering measurement by 1 micrometer or less.

[0037] 5) There are LSEPD, LFPD, etc. in ratio of length to diameter (Large Dislocation: cable address of the dislocation loop between grids), and the rearrangement cluster or the huge dislocation loop is also told to it by the defect considered to be a dislocation loop reason. A large thing 10 micrometers or more is said that LSEPD described above also in SEPD. Moreover, also in FPD which LFPD described above, the magnitude of a tip pit says a large thing 10 micrometers or more, and it is considered the rearrangement cluster of a dislocation loop reason also here.

[0038] the place investigated in the detail about the boundary neighborhood of V field and an I region about the silicon single crystal growth by the CZ process as this invention persons proposed by Japanese Patent Application No. No. 199415 [ nine to ] previously -- \*\*\*\* of this boundary neighborhood -- the narrow field had few FPD(s), LSTD(s), and COP remarkably, and it discovered that there was a neutral field (N-field) where LSEPD does not exist, either.

[0039] Then, if this N-field can be extended all over a wafer, it will conceive that a point defect can be reduced sharply, and since the pull-up rate is almost fixed in the wafer side of a crystal, the main factors which determine concentration distribution of the point defect within a field will be temperature gradients in a growth (pull-up) rate and the relation of a temperature gradient. That a difference is in the temperature gradient of shaft orientations in a wafer side that is, on a problem If this difference can be reduced, that the concentration difference of the point defect within a wafer side can also be reduced A header, When controlling whenever [ furnace temperature ], pulling up the difference of the temperature gradient  $G_c$  of the crystal center section, and the temperature gradient germanium of a crystal circumference part so that it might be set to  $G = (\text{germanium} - G_c) \leq 5 \text{ degree-C/cm}$ , and adjusting the rate, a wafer without the defect which the whole wafer surface becomes from N field came to be obtained. However, by this approach, since a limitation was in the structure of HZ, there was a limitation in accelerating a growth rate.

[0040] On the other hand, about the effect of an impurity to grown-in defect distribution, when light element impurities, such as nitrogen, are doped, when boron is doped from the former, it is reported that it is hard coming to generate that the growth rate which an OSF ring reduces becomes a little quick, and a dislocation loop. Moreover, if nitrogen is doped in a silicon single crystal, condensation of the atomic hole in silicon is controlled and it is pointed out that a crystal defect consistency falls (T. 3 Abe and H. Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.262, and 1992).

[0041] Then, as a result of  $G$  which is the difference of the temperature gradient of the crystal center section and a crystal periphery using crystal pulling equipment equipped with the usual large structure in a furnace, changing a pull-up rate and investigating the inside of the crystal face about a nitrogen dope, the following knowledge was newly acquired, terms and conditions were established, and this invention was completed.

[0042] That is, while the pull-up rate about defective distribution shifted to the high-speed side by doping nitrogen, it turned out that the rearrangement cluster which should be generated in an I-rich field is lost. This becomes clear, as a result of it pulls up doping nitrogen, and the rate was changed, grew up the crystal, cut down a wafer from the obtained single crystal rod, and measuring a glow in defect, and performing thermal oxidation processing and checking the existence of OSF ring generating. It is drawing 1 and the defective distribution map of drawing 5 which were created based on the result.

[0043] Drawing 1 is a silicon single crystal with a diameter of 6 inches, and is the amount of nitrogen dopes  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> When it carries out, it is defective \*\*\*\*\* when pulling up lowering a pull-up rate, and an axis of abscissa is set as the direction location of a path of a crystal, and F/G value is expressed as an axis of ordinate. Between a crystal center location and the location from a core to about 50mm, the boundary which eliminated the V-rich field goes up gently from  $0.237 \text{ mm}^2 / \text{**}$ , and min, and if it applies to a periphery from this location, it is on the line which increased F/G value, so that clearly from drawing 1. Moreover, in the case of a nitrogen dope, the boundary with N-field / I-rich field is not clear, but since \*\*G is large, it does not become a whole surface N-field like drawing 5, but surrounding [ a part of ] has become an I-rich field. That is, when it explains in drawing 1, radial [ of one wafer, i.e., a crystal, ] will follow F/G string as shown with a broken line. Therefore, what is necessary is just to make it become below  $0.237 \text{ mm}^2 / \text{**}$ , and min in a crystal center location; in order for the whole surface or the part which eliminated the V-rich field in a wafer to make the most of an I-rich field and the becoming field.

[0044] Drawing 5 is a silicon single crystal with a diameter of 6 inches, and is the amount of nitrogen dopes  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup> When it carries out, it is defective \*\*\*\*\* when pulling up lowering a pull-up rate, and an axis of abscissa is set as the direction location of a path of a crystal, and the pull-up rate is expressed as an axis of ordinate. It turns out that it pulls up from drawing 5 and the V-rich field is contracting [ the rate ] by 0.84 or less (F/G value in drawing 1 below  $0.237 \text{ mm}^2 / \text{**}$ , and min) mm/min. And it was checked that a rearrangement cluster does not exist in the I-rich field of this outside. It seems that the boundary line (refer to drawing 6) of N-field / I-rich field which appears when it pulls up without the usual nitrogen dope was not able to be checked in the case of the nitrogen dope, but the circumference serves as an I-rich field when G uses the usual large HZ like this invention and a V-rich field contracts. Moreover, pits, such as COP, did not exist at the minimum time, either, but the oxide-film proof-pressure property of this wafer was 100% at the rate of C-mode excellent article.

[0045] In this example, it turns out that the V-rich field was lost, the pull-up rate from which the whole surface or some fields turn into an I-rich field became 0.84 or less mm/min, and it has accelerated about 40% as compared with 0.6 or less (refer to drawing 6) mm/min of pull-up rates in the case of having no nitrogen dope. And the rearrangement cluster originally generated in this field was not detected. In addition, N-field is formed in the periphery section of the crystal pulled up on such conditions for the silicon between grids carrying out out-diffusion by the cooling process after crystal growth. Thus, if it quenches as a crystal can be quenched, since it is not necessary to consider about \*\*G, and G uses large HZ and the defective distribution shift effectiveness of a nitrogen dope is used together, improvement in the speed can be attained further. Therefore, if it pulls up on I-rich field crystal manufacture conditions, doping nitrogen, it is an I-rich field in the whole surface or some fields, and the wafer with which a super-low defect, especially a rearrangement cluster do not exist can be manufactured at high speed and easily, and improvement and a cost cut of the yield and productivity can be aimed at.

[0046] What is necessary is to just be based on a well-known approach which is indicated by JP,60-251190,A in this invention, in order to raise the silicon single crystal rod which doped nitrogen by the CZ process. That is, although a CZ process is an approach of pulling up slowly and raising the silicon single crystal rod of a request diameter, contacting seed crystal to the melt of the polycrystalline silicon raw material held into the quartz crucible, and rotating this, it can dope nitrogen during a raising crystal by putting in the nitride in the quartz crucible beforehand, throwing in a nitride in silicon melt, or making a controlled atmosphere into the ambient atmosphere containing nitrogen etc. Under the present circumstances, the amount of dopes under crystal is controllable by adjusting concentration or installation time of the amount of a nitride, or nitrogen gas

etc. Thus, in case a single crystal rod is raised by the CZ process, generating of the crystal defect introduced into crystal growth can be controlled by doping nitrogen.

[0047] In this case, by the CZ process, it may face raising a crystal and a magnetic field may be impressed. Thus, according to the so-called MCZ method, it multiplies by the effectiveness of a nitrogen dope and a pull-up rate shifts to a high-speed side further. As for the magnetic field impressed to silicon melt, a level magnetic field and length magnetic field or a cusp field is used. It is because more than 3000G is preferably good more than 2000G as for the reinforcement of the magnetic field to impress and there is little magnetic field impression effectiveness less than [ 2000G ]. Therefore, if it pulls up on I-rich field crystal manufacture conditions, impressing a magnetic field and doping nitrogen, control width of face is wide, control is also easy, and the sex from Takao can be maintained and the silicon single crystal wafer of a super-low defect can be manufactured.

[0048] The amount of dopes of the nitrogen in this invention is  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>. Considering as the above is desirable. In this case, although it pulled up when doping a little nitrogen, the rate was shifted to the high-speed side, and the effectiveness of a nitrogen dope was very large and it turned out that it is effective against a linear to the amount of dopes, to an I-rich crystal, it is  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>. The effectiveness which controls formation of a crystal defect by considering as the above could be large, and was able to extinguish the rearrangement cluster.

[0049] Moreover, an oxygen density is  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> during a crystal. Considering as the following is desirable. Thus, it is because formation of hypoxia, then a crystal defect can be controlled further and the abnormality precipitation of oxygen in heat treatment can also be prevented.

[0050] Thus, although the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously The silicon single crystal wafer with which the rearrangement cluster is eliminated, or nitrogen is doped. And the silicon single crystal wafer or nitrogen with which the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously is doped. And although the silicon between grids exists in the whole crystal surface or some fields superfluously, it is stabilized and the silicon single crystal wafer with which the rearrangement cluster is eliminated can be manufactured by the sex from Takao.

[0051] In this case, the nitrogen which exists superfluously during a crystal adds heat treatment to the silicon single crystal wafer obtained by carrying out a nitrogen dope, and should just carry out out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer. If it does in this way, in a wafer front face, a wafer with very few crystal defects can be obtained. Moreover, since nitrogen contains the bulk section of a wafer, a deposit of oxygen is promoted and it can manufacture the wafer which fully has the IG effectiveness (the in thorin chic gettering effectiveness).

[0052] As conditions for concrete heat treatment to which out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer is carried out, it is desirable to carry out at the temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon. It is because out-diffusion also of the oxygen can be carried out to coincidence while fully being able to carry out the out-diffusion of the nitrogen of a wafer surface layer by heat-treating in such a temperature requirement, so generating of the defect resulting from the oxygen sludge in a surface layer can be prevented nearly completely. On the other hand, since an oxygen sludge can be grown up by the above-mentioned heat treatment in the bulk section, it can consider as the wafer which has the IG effectiveness. Especially, in this invention, in the bulk section, since precipitation of oxygen is promoted by existence of nitrogen, it becomes the high thing of the IG effectiveness, and even if it is the silicon wafer of hypoxia concentration, the IG effectiveness can fully be demonstrated.

[0053] In this case, it is desirable to heat-treat with rapid heating and quick cooling equipment. This equipment can perform effective heat treatment of a short time for several seconds - hundreds of seconds, without giving the prolonged heat history with much evil to a wafer, since it is called the so-called RTA equipment, and it is the automatic continuation thermal treatment equipment of single wafer processing and heating before and behind heat treatment and cooling are performed in several seconds - hundreds of seconds.

[0054] Moreover, it is desirable to perform the heat treatment ambient atmosphere for carrying out out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer under oxygen, hydrogen, argons, or these

mixed ambient atmospheres. Out-diffusion of the nitrogen can be carried out efficiently, without making the surface lining which becomes harmful to a silicon wafer by heat-treating in such a gas ambient atmosphere form. If elevated-temperature heat treatment is especially performed in an ambient atmosphere of reducibility like hydrogen, argons, or these mixed ambient atmospheres, since the crystal defect on the front face of a wafer will tend to be extinguished, it is more desirable. [0055] Thus, it is a silicon single crystal wafer by the CZ process [ DOPUPU / CZ process / nitrogen ], and the silicon single crystal wafer of this invention that out-diffusion of the nitrogen of this silicon single crystal wafer front face is carried out by heat treatment can be obtained.

[0056]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail, referring to a drawing. First, drawing 3 R> 3 explains the example of a configuration of the crystal pulling equipment by the CZ process used by this invention. As shown in drawing 3, this crystal pulling equipment 30 The pull-up room 31, the crucible 32 prepared all over the pull-up room 31, and the heater 34 arranged around a crucible 32, It has the reel style (not shown) which rotates or rolls round the crucible maintenance shaft 33 made to rotate a crucible 32 and its rolling mechanism (not shown), the seed chuck 6 holding the seed crystal 5 of silicon, the wire 7 that pulls up a seed chuck 6, and a wire 7, and is constituted. A quartz crucible is prepared in the side in which a crucible 32 holds the silicon melt (molten bath) 2 of the inside, and the graphite crucible is prepared in the outside. Moreover, the heat insulator 35 is arranged around [ outside ] the heater 34. Moreover, coolant gas may be sprayed or the tubed cooling system which is not illustrated [ which interrupts radiant heat and cools a single crystal ] may be formed. Independently, by installing the magnet which is not illustrated in the horizontal outside of the pull-up room 31, and impressing magnetic fields, such as a horizontal direction or a perpendicular direction, to silicon melt 2, the convection current of melt is controlled and, recently, the so-called MCZ method for measuring the stable growth of a single crystal is used in many cases.

[0057] Next, the single-crystal-growth approach by above crystal pulling equipment 30 is explained. First, within a crucible 32, the high grade polycrystal raw material of silicon is heated more than the melting point (about 1420-degreeC), and is dissolved. In order to dope nitrogen at this time, the silicon wafer with a nitride is thrown in. Next, the tip of seed crystal 5 is made contacted or immersed in the surface abbreviation core of melt 2 by beginning to roll a wire 7. Then, while rotating the crucible maintenance shaft 33 in the proper direction, single crystal growth is started by rolling round rotating a wire 7 and pulling up seed crystal 5. Henceforth, the single crystal rod 1 which doped the nitrogen of an approximate circle column configuration can be obtained by adjusting a pull-up rate and temperature appropriately.

[0058] Next, although the obtained nitrogen content silicon single crystal rod will be sliced, heat treatment will be added to the wafer obtained by performing predetermined wafer processing and out-diffusion of the nitrogen on the front face of a wafer will be carried out, in this invention, it decided to use rapid heating and the equipment which can cool quickly for this heat treatment. Equipment like the lamp heater by thermal radiation as this RTA equipment can be mentioned. Moreover, for example, the product made from AST and equipment like SHS-2800 can be mentioned as what is marketed in addition to this, and these are not extraordinarily complicated and expensive.

[0059] Here, an example of the RTA equipment used by this invention is shown in drawing 4. The thermal treatment equipment 20 of drawing 4 has the bell jar 21 which consists of silicon carbide or a quartz, and heat-treats a wafer within this bell jar 21. The heating heater 22 and 22' which are arranged so that a bell jar 21 may be surrounded perform heating. This heating heater is divided in the vertical direction, and can control now the power supplied independently, respectively. Of course, a heating method is not limited to this and is good also as the so-called radiation heating and a high-frequency-heating method. The housing 23 for covering heat is arranged on the outside of the heating heater 22 and 22'.

[0060] Down the furnace, the water-cooled chamber 24 and the base plate 25 have been arranged, and the open air is blocked in a bell jar 21. And the silicon wafer 28 is held on a stage 27, and the stage 27 is attached in the upper limit of the support shaft 26 which can move up and down freely by the motor 29. Wafer insertion opening which is not illustrated [ which is constituted possible /

closing motion / with a gate valve ] is prepared in the water-cooled chamber 24 so that a wafer can be taken in and out of a longitudinal direction in a furnace. Moreover, gas input and an exhaust port are established in the base plate 25, and the gas ambient atmosphere in a furnace can be adjusted now to it.

[0061] Rapid heating of a nitrogen content silicon wafer and heat treatment which cools quickly are performed as follows by the above thermal treatment equipments 20. First, by the heating heater 22 and 22', the inside of a bell jar 21 is heated to the request temperature below the melting point of 900 degrees C - silicon, and is held to the temperature. If a supply voltage is controlled independently for each divided heating heater, temperature distribution can be given for the inside of a bell jar 21 along the height direction. Therefore, the location of insertion of a stage 27, i.e., the amount into the furnace of the support shaft 26, can determine the processing temperature of a wafer. As for a heat treatment ambient atmosphere, oxygen, hydrogen, argons, or these mixed gas is used.

[0062] If the inside of a bell jar 21 is maintained at request temperature, with the non-illustrated wafer handling device which adjoins a thermal treatment equipment 20 and is arranged, a wafer will be put in from insertion opening of the water-cooled chamber 24, and a wafer will be put for example, through a SiC boat on the stage 27 made to stand by in the lowest end position. Since water cooling of the water-cooled chamber 24 and the base plate 25 is carried out at this time, a wafer is not elevated-temperature-ized in this location.

[0063] And if installation of a up to [ the stage 27 of a wafer ] is completed, by inserting the support shaft 26 into a furnace by the motor 29 immediately, a stage 27 will be raised to the request temperature location below the melting point of 900 degrees C - silicon, and elevated-temperature heat treatment will be added to the silicon wafer on a stage. In this case, since migration from the stage lower limit location in the water-cooled chamber 24 to a request temperature location takes only about 20 seconds, a wafer will be heated quickly.

[0064] And elevated-temperature heat treatment for a stop time can be added to a wafer by carrying out a predetermined time halt (several seconds - hundreds of seconds) of the stage 27 in a request temperature location. If predetermined time passes and elevated-temperature heat treatment is completed, by drawing out the support shaft 26 out of a furnace by the motor 29 immediately, a stage 27 will be dropped and it will consider as the lower limit location in the water-cooled chamber 24. This downward actuation can also be performed in about 20 seconds. Since water cooling of the water-cooled chamber 24 and the base plate 25 is carried out, the wafer on a stage 27 is cooled quickly. Finally, heat treatment is completed by taking out a wafer with a wafer handling device. Since the temperature of a thermal treatment equipment 20 is not made to lower when there is a wafer furthermore heat-treated, a wafer can be thrown in one after another and it can heat-treat continuously.

[0065]

[Example] Although an example is given and the gestalt of concrete operation of this invention is explained hereafter, this invention is not limited to these.

(Example) It raised, having charged 60kg of raw material polycrystalline silicon to the 20 inch quartz crucible, and lowering an average pull-up rate for the diameter of 6 inches, and the silicon single crystal rod of bearing <100> to 1.20 - 0.40 mm/min with the pull-up equipment 30 shown in drawing 3, (body die length of about 60cm of a single crystal rod). As for about 1420 degrees C and the structure in a furnace (HZ), the water temperature of silicon melt used the usual thing, and consideration special to a crystal orientation temperature gradient etc. was not carried out. The amount of nitrogen dopes is  $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>. It carried out and the oxygen density was taken as 7 - 10ppma (JEIDA). And the pull-up rate was changed to 1.0 - 0.3 mm/min (they are 0.282 - 0.084mm<sup>2</sup> / \*\*, and min at F/G value of the crystal center section), and was pulled up.

[0066] From the single crystal rod obtained here, the wafer was cut down, mirror plane processing was performed, the mirror plane wafer of a silicon single crystal was produced, and the grown-in defect (FPD, LEP (LSEP, LFPD)) was measured. Moreover, thermal oxidation processing was performed and the existence of OSF ring generating was checked. Based on the result, drawing 5 and the defective distribution map of drawing 1 were created. It turns out that it pulls up from drawing 5 and the V-rich field is contracting [ the rate ] by 0.84 or less (F/G value in drawing 1 below 0.237mm<sup>2</sup> / \*\*, and min) mm/min. And it was checked that a rearrangement cluster does not exist in

the I-rich field of this outside. In the case of the nitrogen dope, the boundary line (refer to drawing 6) of N-field / I-rich field which appears when it pulls up without the usual nitrogen dope was not able to be checked. Moreover, pits, such as COP, did not exist at the minimum time, either, but the oxide-film proof-pressure property of this wafer was 100% at the rate of C-mode excellent article.

[0067] (Example of a comparison) A nitrogen dope was not performed as an example of a comparison, but it raised on the completely same conditions as an example except having pulled up lowering a pull-up rate to 0.7 - 0.4 mm/min. Consequently, the defective distribution map shown in drawing 6 and drawing 2 was obtained. They were below 0.6 mm/min ( drawing 2 F/G:0.157mm<sup>2</sup> / \*\*, and min) and a low speed at the raising rate making a V-rich field reduce so that clearly also from drawing 6 . And the rearrangement cluster was detected in this field.

[0068] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0069] For example, this invention is not limited to this, but if a crystal is pulled up doping nitrogen while pulling up it on the conditions from which the silicon between grids becomes superfluous all over a crystal, it is applicable [ in the above-mentioned operation gestalt, when a silicon single crystal with a diameter of 6 inches was raised, the example was given and explained per, but ] also to the diameter of 8-16 inches, or the silicon single crystal beyond it.

[0070]

[Effect of the Invention] As explained above, when a crystal is pulled up on the conditions from which the silicon between grids becomes superfluous all over a crystal according to this invention, doping nitrogen, while being able to shift the pull-up rate used as an I-rich field to a high-speed side, the rearrangement cluster in an I-rich field can be made to eliminate, it is stabilized and a super-low defective crystal can be produced by the sex from Takao, and the high yield. By furthermore heat-treating into this crystal, near the front face, nitrogen carries out out-diffusion, sufficient precipitation of oxygen for the gettering by nitrogen can happen, in bulk, it is a sex from Takao and the silicon single crystal wafer excellent in the oxide-film proof-pressure property can be manufactured easily.

---

[Translation done.]

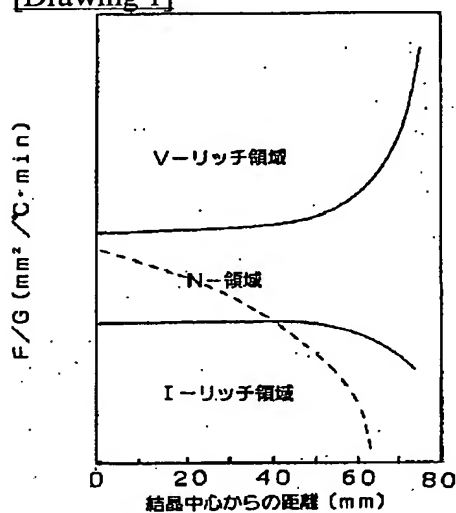
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

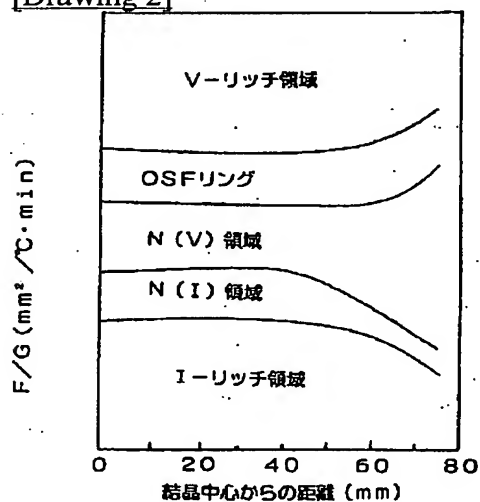
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

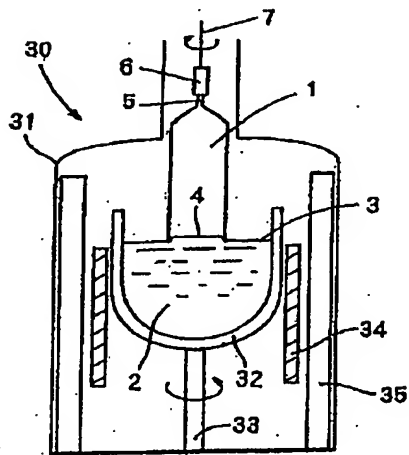
[Drawing 1]



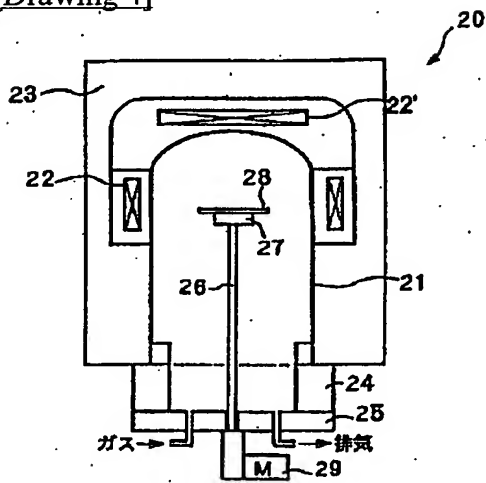
[Drawing 2]



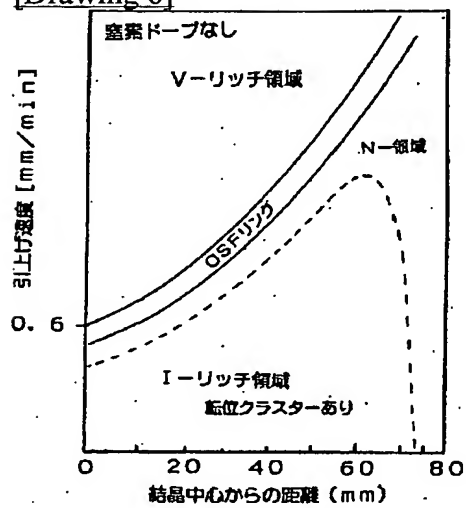
[Drawing 3]



[Drawing 4]

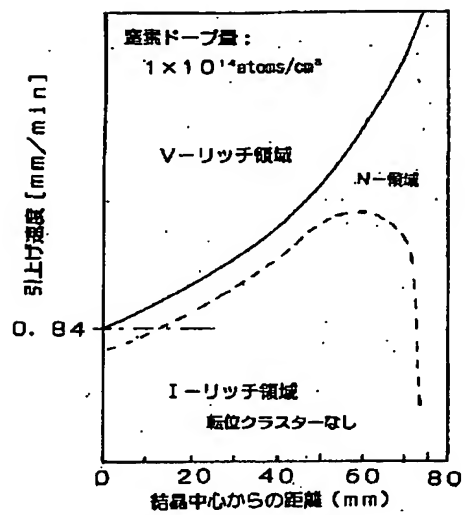


[Drawing 6]



[Drawing 5]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349394

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 3 0 B 15/04  
 29/06  
 H 0 1 L 21/02  
 21/322

識別記号

5 0 2

P I

C 3 0 B 15/04

29/06

H 0 1 L 21/02

21/322

5 0 2 G

B

Y

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-172274  
 (22) 出願日 平成10年(1998)6月4日

(71) 出願人 000190149  
 信越半導体株式会社  
 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号  
 (72) 発明者 飯田 誠  
 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
 導体株式会社半導体磯部研究所内  
 (72) 発明者 玉塚 正郎  
 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
 導体株式会社半導体磯部研究所内  
 (72) 発明者 木村 雅規  
 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
 導体株式会社半導体磯部研究所内  
 (74) 代理人 弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素ドーピングした低欠陥シリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高速下に制御幅が広く、制御し易い製造条件の下で、結晶の全面または一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが、全面に亘って極低欠陥密度で、特に転位クラスターを排除したC2法によるシリコン単結晶ウエーハを高生産性を維持して製造する。

【解決手段】 C2法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハを育成する際に、窒素をドーピングしながら結晶全面あるいは一部の領域で格子間シリコンが過剰となる条件、および空孔型欠陥が生じない条件で引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

(2)

特開平11-349394

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが、転位クラスターが排除されていることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが転位クラスターが排除されていることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項4】 結晶全面から空孔型欠陥が排除されていることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項5】 前記ドーブされた窒素濃度が $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項2ないし請求項4のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項6】 結晶中酸素濃度が $1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項7】 前記請求項2ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハであって、ウエーハ表面の窒素を熱処理により外方拡散させたものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項8】 チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブしながら結晶全面あるいは一部の領域で格子間シリコンが過剰となる条件で引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項9】 チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブしながら結晶全面あるいは一部の領域で格子間シリコンが過剰となり、かつ結晶全面に空孔型欠陥が生じない条件で引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項10】 チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、引上げ速度を $F$  [mm/min]とし、シリコンの融点から $1400^\circ\text{C}$ の間の引上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値を $G$  [ $^\circ\text{C}/\text{mm}$ ]で表した時、結晶中心から結晶周辺までの距離 $D$  [mm]を横軸とし、 $F/G$  [mm<sup>2</sup>/°C·min]の値を縦軸として欠陥分布を示した欠陥分布図のI-リッチ領域内で結晶を引上げる場合において、窒素をドーブしながら結晶を引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハ

の製造方法。

【請求項11】 前記チョクラルスキー法によって結晶を育成するに際し、磁場を印加することを特徴とする請求項8ないし請求項10のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項12】 前記ドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上とすることを特徴とする請求項8ないし請求項11のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項13】 結晶中酸素濃度を $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下とすることを特徴とする請求項8ないし請求項12のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項14】 前記請求項8ないし請求項13のいずれか1項に記載した方法で得られたシリコン単結晶ウエーハに熱処理を加えてウエーハ表面の窒素を外方拡散させることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項15】 前記熱処理を急速加熱・急速冷却装置により行うことを特徴とする請求項14に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶欠陥が少ないシリコン単結晶ウエーハおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、DRAM等の半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基盤となるチョクラルスキー法（以下、CZ法と略記する）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まってきた。特に、FPD、LSTD、COP等のグロウンイン（Grown-in）欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイス特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在し、その密度とサイズの低減が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベikanシイ（Vacancy、以下Vと略記することがある）と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターstitialシリコン（Interstitial-Si、以下Iと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い（少ない）ニュートラル（Neutral、以下Nと略

(3)

特開平11-349394

3

4

記することがある)領域が存在していることになる。そして、前記グローニン欠陥(FPD, LSTD, COP等)というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】この岡点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度(成長速度)と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界近辺にはOSF(酸化誘起層間欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault)と呼ばれるリング状の欠陥の存在が確認されている。

【0006】これら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD, LSTD, COP等のグローニン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV-リッチ領域と呼ばれている。また、成長速度が0.6mm/min以下の場合には、成長速度の低下に伴い、上記したOSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D(Large Dislocation: 格子間転位ループの略号、LSEPD, LFDP等: これらは転位クラスターとも呼ばれる)の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI-リッチ領域と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4mm/min前後以下に低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に凝集して消滅し、全面がI-リッチ領域となる。

【0007】また、最近V-リッチ領域とI-リッチ領域の中間でOSFリングの外側に、N領域と呼ばれる、空孔起因のFPD, LSTD, COPも、転位ループ起因のLSEPD, LFDPも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はOSFリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、LSEPD, LFDP等の転位クラスターが形成されるほどリッチではないI-リッチ領域側である。

【0008】このN-領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった。このN-領域について、ボロンコフ理論(V. V. Voronkov: Journal of Crystal Growth, 59(1982)625~643)では、引上げ速度(F)と結晶固液界面軸方向温度勾配(G)の比であるF/Gというパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面

内でGが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がV-リッチ領域でN-領域を挟んで周辺でI-リッチ領域となるような結晶しか得られなかった。

【0009】そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったN-領域を、例えば、引上げ速度Fを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN-領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N-領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN-領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってGが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもF/Gが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N-領域となる結晶が拡大できるようになった。この全面N-領域結晶にはグローニン欠陥が全く存在せず、酸化膜耐圧特性も良好である。

【0010】以上の他、現状で行われている欠陥低減法としては、徐冷法がある。これは、比較的速い引上げ速度で、結晶を全面V-リッチ領域と呼ばれる、空孔が過剰に存在するような領域で結晶を引上げておいて、結晶引上げ中に、1150~1080℃の温度帯域の通過時間を長くすることにより、欠陥の密度を低減する方法で、これにより酸化膜耐圧特性が改善されている。

【0011】また、引上げ速度を遅くして、I-リッチ領域と呼ばれる格子間シリコンが過剰に存在するような領域で、結晶を引上げる方法があり、この方法によればCOP等は殆ど存在せず、酸化膜耐圧特性も良い、さらに従来から、V-リッチの結晶に窒素をドーピングする方法が行われており、FPDやCOPが極めて少ないものが作られている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、全面N-領域のような極低欠陥領域を結晶全体に広げて製造しようとする時に、引上げ速度Fを高速度化しようとする場合に、ボロンコフの理論からすれば、結晶の固液界面軸方向温度勾配Gを大きくすればよいが、Gを結晶の軸方向で均一にする必要があり、結晶成長装置の炉内構造(ホットゾーン: HZ)に限界があるために、成長速度を高速度化するのには限界があった。また、N-領域となる引上げ速度の制御範囲が狭く、結晶の軸方向にN-領域を拡大することは困難であり、生産化には不向きであった。

【0013】また、V-リッチ領域徐冷法は、欠陥の密度を下げて、欠陥のサイズを大きくしていることが確認されており、根本的な解決にはなっていない。さらに、I-リッチ結晶には巨大転位ループ(転位クラスター)が存在することが判っており、デバイスにおいてこの転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなることが知られている。また、同じ酸素濃度と比較すると、V-リッチ結晶よりも

(4)

特開平11-349394

5

6

酸系析出が起こりにくくゲタリング能力が不足している。

【0014】そして、窒素をドーブした通常のCZ法の結晶（V-リッチ結晶が大半）は、一見グローニン欠陥が観察されないが、詳細に評価を行うと、窒素は欠陥の凝集を抑えるだけの効果しかなく、小さい欠陥が大量に高密度に存在することが確認された。さらにこの結晶の酸化膜耐圧測定を行ったところあまり良くなかった。

【0015】本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、高遠下に制御幅が広く、制御し易い製造条件の下で、I-リッチ結晶の全面に亘って極低欠陥密度で、特に転位クラスターを排除したI-リッチ領域からなるCZ法によるシリコン単結晶ウエーハを、高生産性を維持しながら得ることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが、転位クラスターが排除されていることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0017】そして請求項2に記載した発明は、チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0018】さらに請求項3に記載した発明は、チョクラルスキー法によって育成されたシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが転位クラスターが排除されていることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0019】そして、請求項4に記載した発明は、請求項1ないし請求項3に記載されたシリコン単結晶ウエーハであって、結晶全面から空孔型欠陥が排除されているものとすることができる。

【0020】そして、この場合、請求項5のように、ドーブされた窒素濃度を $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上とし、請求項6のように、結晶中酸素濃度を $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下とすることができる。

【0021】そして、本発明の請求項7に記載した発明は、前記請求項2ないし請求項6のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハであって、ウエーハ表面の窒素が熱処理により外方拡散されているものである。

【0022】そして、このようなシリコン単結晶ウエーハの製造方法は、本発明の請求項8に記載したように、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブしながら結晶全面あるいは一部の領域で格子間シリコンが過剰となる条件で引上げること

特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0023】このように窒素をドーブしながら結晶を引上げれば、欠陥分布が引上げ速度の高速側にシフトすると共に、I-リッチ領域に発生する雲の転位クラスターが排除される。従って、全面あるいは一部がI-リッチ領域である領域で結晶を引上げれば、制御幅が広く、制御も容易でありかつI-リッチ領域でありながら転位クラスターを排除した極低欠陥シリコン単結晶ウエーハを高生産性を維持して製造することができる。

【0024】さらに、請求項9に記載した発明は、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーブしながら結晶全面あるいは一部の領域で格子間シリコンが過剰となり、かつ結晶全面に空孔型欠陥が生じない条件で引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。このようにすれば、空孔型欠陥が存在するいわゆるV-リッチ領域やOSFリングの形成が排除されるので全面あるいは一部がI-リッチ領域である領域で容易に結晶を引上げることができる。

【0025】加えて本発明の請求項10に記載した発明は、チョクラルスキー法によってシリコン単結晶を育成する際に、引上げ速度を $F$  [mm/min]とし、シリコンの融点から $1400^{\circ}\text{C}$ の間の引上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値を $G$  [ $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ]で表した時、結晶中心から結晶周辺までの距離 $D$  [mm]を横軸とし、 $F/G$  [mm<sup>2</sup>/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}$ ]の値を縦軸として欠陥分布を示した欠陥分布図のI-リッチ領域内で結晶を引上げる場合において、窒素をドーブしながら結晶を引上げること特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0026】このように、実験・調査の結果を解析して求めた図1の欠陥分布図を基に、窒素をドーブしながら、I-リッチ領域内に収まるように、結晶の引上げ速度 $F$ とシリコンの融点から $1400^{\circ}\text{C}$ の間の引上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値 $G$ を制御して結晶を引上げれば、引上げ速度が高速側にシフトすると共に、転位クラスターが排除される。従って、窒素をドーブしながらI-リッチ領域結晶製造条件で引上げれば、制御幅が広く、制御も容易でありかつ比較的高速で引上げることができるので、高生産性を維持してシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0027】すなわち、この方法によれば、結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが、転位クラスターが排除されているシリコン単結晶ウエーハ、または窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するシリコン単結晶ウエーハ或は窒素がドーブされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが転位クラスターが排除されているシリコン単結晶ウエーハを製造することが出来る。これらのシリコン単結晶

(5)

特開平11-349394

7

8

ウエーハは、酸化膜耐圧特性に優れ、リーク系の不良が起きないという特性を有している。

【0028】この場合、請求項11に記載したように、チョクラスキー法によって結晶を育成するに際し、磁場を印加することが望ましい。このようにいわゆるMCZ法によれば、窒素ドーブの効果と相乗し、引上げ速度が高遠側にシフトする。従って、磁場を印加し、かつ窒素をドーブしながらリーッチ領域結晶製造条件で引上げれば、制御幅が広く、制御も容易でありかつ引上げ速度を高速化して高生産性を維持して低欠陥のシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0029】また、請求項12に記載したように、ドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上にすることが好ましい。これは、リーッチ結晶内の転位クラスターの形成を抑制し、消滅させるには、 $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上にすることが望ましいからである。

【0030】さらに、請求項13に記載したように、結晶中酸素濃度を $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。このように、低酸素とすれば、結晶欠陥の形成を一層抑制することが出来るし、熱処理における異常酸素析出を低減することも出来る。

【0031】次に、本発明の請求項14に記載した発明は、請求項8ないし請求項13に記載の方法で得られたシリコン単結晶ウエーハに、熱処理を加えてウエーハ表面の窒素を外方拡散させるようにしたシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。このようにすれば、ウエーハ表面において窒素がなく、異常酸素析出を防ぐことができる。また、ウエーハのバルク部は、窒素が含有されているため、酸素の析出が促進され、十分にイントリンシックゲッタリング効果(IG効果)を有するウエーハを製造することができる。

【0032】この場合、請求項15に記載したように、前記熱処理を急速加熱・急速冷却装置【以下、RTA(Rapid Thermal Annealer)装置ということがある】により行うことが望ましい。この装置は、枚葉式の自動連続熱処理装置であって、熱処理前後の加熱、冷却を数秒〜数百秒で行うので、装置の多い長時間の熱履歴をウエーハに与えることなく、数秒〜数百秒の短時間の効率的な熱処理を施すことができる。

【0033】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) FPD(Flow Pattern Defect)とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を希酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と希酸と水の混合液で表面をエッチング(Seccoエッチング)することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウエーハ面内のFPD密度が高い

ほど酸化膜耐圧の不良が増える(特開平4-192345号公報参照)。

【0034】2) SEPD(Secco Etch Pit Defect)とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様(flow pattern)を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で10μm以上の大きいSEPD(LSEPD)は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

【0035】3) LSTD(Laser Scattering Tomography Defect)とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を希酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを勢開する。この勢開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等ですでに報告があり、酸素析出物とみなされている(J. J. A. P. Vol. 32, P3679, 1993参照)。また、最近の研究では、八面体のボイド(穴)であるという結果も報告されている。

【0036】4) COP(Crystal Originated Particle)とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、SeccoエッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄(NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:10の混合液による洗浄)では選択エッチング液として働き、COPになる。このピットの直径は1μm以下で光散乱法で調べ

る。【0037】5) L/D(Large Dislocation: 格子間転位ループの略号)には、LSEPD、LFPD等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥で、転位クラスターあるいは巨大転位ループともいわれている。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも10μm以上の大きいものをいう。また、LFPDは、上記したFPDの中でも先端ピットの大きさが10μm以上の大きいものをいい、どちらも転位ループ起因の転位クラスターと考えられている。

【0038】本発明者らは、先に特開平9-199415号で提案したように、CZ法によるシリコン単結晶成長に関し、V領域とI領域の境界近辺について、詳細に調査したところ、この境界近辺の極く狭い領域にFPD、LSTD、COPの数が著しく少なく、LSEPDも存在しないニュートラルな領域(N-領域)があることを発見した。

【0039】そこで、このN-領域をウエーハ全面に広げることができれば、点欠陥を大幅に減らせると思われ、成長(引上げ)速度と温度勾配の関係の中で、結晶

(6)

特開平11-349394

9

10

のウェーハ面内では、引上げ速度はほぼ一定であるから、面内の点欠陥の濃度分布を決定する主な因子は温度勾配である。つまり、ウェーハ面内で、軸方向の温度勾配に差があることが問題で、この差を減らすことが出来れば、ウェーハ面内の点欠陥の濃度差も減らせることを見出し、結晶中心部の温度勾配 $G_c$ と結晶周辺部分の温度勾配 $G_e$ との差を $\Delta G = (G_e - G_c) \leq 5^\circ\text{C}/\text{cm}$ となるように炉内温度を制御して引上げ速度を調節すれば、ウェーハ全面がN領域からなる欠陥のないウェーハが得られるようになった。しかしながら、この方法ではHZの構造に限界があるため、成長速度を高速化するのには限界があった。

【0040】一方、窒素等の軽元素不純物をドーブした場合、グローイン欠陥分布に対する不純物の影響については、従来からボロンをドーブした場合に、OSFリングが縮小する成長速度がやや速くなることや転位ループが発生しにくくなることが報告されている。また、窒素をシリコン単結晶中にドーブすると、シリコン中の原子空孔の発生が抑制され、結晶欠陥密度が低下することが指摘されている(T.Abe and H.Takeno, Mat. Res. Soc. Smp. Proc. Vol. 262, 3, 1992)。

【0041】そこで、窒素ドーブについて、結晶中心部と結晶周辺部の温度勾配の差である $\Delta G$ が大きい通常の炉内構造を備えた結晶引上げ装置を使用し、引上げ速度を変えて結晶面内を調査した結果、新たに次のような知見を得、諸条件を確立して本発明を完成させた。

【0042】すなわち、窒素をドーブすることによって、欠陥分布に関する引上げ速度が高速側にシフトすると共に、V-リッチ領域内で発生する雪の転位クラスターがなくなることが判った。これは、窒素をドーブしながら引上げ速度を変化させて結晶を成長させ、得られた単結晶棒からウェーハを切り出し、グローイン欠陥を測定し、また、熱酸化処理を施してOSFリング発生の有無を確認した結果判明したものである。その結果を元に作成したのが図1及び図5の欠陥分布図である。

【0043】図1は、直径6インチのシリコン単結晶で、窒素ドーブ量を $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ とした場合、引上げ速度を下げながら引上げた時の欠陥分布であり、結晶の径方向位置を横軸とし、F/G値を縦軸として表している。図1から明らかなように、V-リッチ領域を排除した境界は、結晶中心位置と中心から約50mmまでの位置との間では $0.237 \text{ mm}^2/^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ から緩やかに上昇し、この位置から外周にかけてはF/G値を増大した線上にある。またN-領域/V-リッチ領域との境界は、窒素ドーブの場合明確ではないが、 $\Delta G$ が大きいので図5のように全面N-領域にはならず、周辺の一部はV-リッチ領域になっている。つまり図1の中で説明すると、1枚のウェーハ、つまり結晶の半径方向は、破線で示すようなF/G線をたどることになる。従って、ウェーハ内のV-リッチ領域を排除

した全面あるいは一部がV-リッチ領域となる領域を最大限に利用するには、結晶中心位置で $0.237 \text{ mm}^2/^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ 以下となるようにすればよい。

【0044】図5は、直径6インチのシリコン単結晶で、窒素ドーブ量を $1 \times 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ とした場合、引上げ速度を下げながら引上げた時の欠陥分布であり、結晶の径方向位置を横軸とし、引上げ速度を縦軸として表している。図5から引上げ速度が $0.84 \text{ mm}/\text{min}$ 以下(図1ではF/G値が $0.237 \text{ mm}^2/^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ 以下)でV-リッチ領域が縮小していることが判る。そしてこの外側のV-リッチ領域には転位クラスターが存在しないことが確認された。通常の窒素ドーブなしで引上げた場合に現れるN-領域/V-リッチ領域の境界線(図6参照)は、窒素ドーブの場合には確認出来なかったが、本発明のようにGが大きい通常のHZを使用した場合には、V-リッチ領域が縮小した時、その周辺はV-リッチ領域となっているようである。また、極小さいCOP等のビットも存在せず、このウェーハの酸化膜耐圧特性は、C-モード良品率で100%であった。

【0045】この例では、V-リッチ領域がなくなつて、全面或は一部の領域がV-リッチ領域となる引上げ速度は $0.84 \text{ mm}/\text{min}$ 以下となり、窒素ドーブなしの場合の引上げ速度 $0.6 \text{ mm}/\text{min}$ 以下(図6参照)と比較すると約40%も高速化していることがわかる。しかも本来この領域で発生する転位クラスターは検出されなかった。なお、こうした条件で引上げた結晶の外周部にN-領域が形成されているのは、結晶成長後の冷却過程で格子間シリコンが外方拡散するためである。このように $\Delta G$ について配慮する必要はないので結晶を急冷出来るだけ急冷しGが大きいHZを使用し、窒素ドーブの欠陥分布シフト効果を併用すれば、より一層高速化を図ることができる。従って、窒素をドーブしながらV-リッチ領域結晶製造条件で引上げれば、全面または一部の領域でV-リッチ領域であり、極低欠陥、特に転位クラスターの存在しないウェーハを、高速かつ容易に製造することができ、歩留りと生産性の向上ならびにコストダウンを図ることができる。

【0046】本発明において、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気等とすることによって、引き上げ結晶中に窒素をドーブすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによ

(7)

特開平11-349394

11

って、結晶中のドーパ量を制御することが出来る。このように、CZ法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドーパすることによって、結晶成長中に導入される結晶欠陥の発生を抑制することが出来る。

【0047】この場合、CZ法によって結晶を育成するに際し、磁場を印加してもよい。このようにいわゆるMCZ法によれば、窒素ドーパの効果と相俟って、引上げ速度がさらに高速側にシフトする。シリコン融液に印加する磁場は、水平磁場、縦磁場またはカスプ磁場等が使用される。印加する磁場の強度は、2000G以上、好ましくは3000G以上が良く、2000G未満では磁場印加効果が少ないからである。従って、磁場を印加し、かつ窒素をドーパしながらリーチ領域結晶製造条件で引上げれば、制御幅が広く、制御も容易でありかつ高生産性を維持して極低欠陥のシリコン単結晶ウェーハを製造することができる。

【0048】本発明における窒素のドーパ量は、 $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上とするのが好ましい。この場合、窒素を少しドーパすれば引上げ速度は高速側にシフトし、窒素ドーパの効果は非常に大きく、ドーパ量に対してリニアに効いていることが判ったが、リーチ結晶に対しては、 $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上とすることで結晶欠陥の形成を抑制する効果が大きく、転位クラスターを消滅させることができた。

【0049】また、結晶中酸素濃度は、 $1 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。このように、低酸素とすれば、結晶欠陥の形成を一層抑制することが出来るし、熱処理における異常酸素析出を防ぐことも出来るからである。

【0050】このようにして、結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが、転位クラスターが排除されているシリコン単結晶ウェーハ、または窒素がドーパされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するシリコン単結晶ウェーハは窒素がドーパされ、かつ結晶全面あるいは一部の領域に格子間シリコンが過剰に存在するが転位クラスターが排除されているシリコン単結晶ウェーハを安定して高生産性で製造することができる。

【0051】この場合、結晶中に過剰に存在する窒素は、窒素ドーパして得られたシリコン単結晶ウェーハに熱処理を加えてウェーハ表面の窒素を外方拡散させればよい。このようにすれば、ウェーハ表面において極めて結晶欠陥の少ないウェーハを得ることができる。また、ウェーハのバルク部は、窒素が含有されているため、酸素の析出が促進され、十分にIG効果（イントリンシックゲッターリング効果）を有するウェーハを製造することができる。

【0052】ウェーハ表面の窒素を外方拡散させる具体的な熱処理の条件としては、900℃～シリコンの融点以下の温度で行うのが好ましい。このような温度範囲

12

で熱処理をすることによって、十分にウェーハ表面層の窒素を外方拡散できるとともに、同時に酸素をも外方拡散させることができるので、表面層における酸素析出物に起因する欠陥の発生をほぼ完全に防止することが出来るからである。一方、バルク部においては、上記熱処理によって酸素析出物を成長させることができるので、IG効果を有するウェーハとすることができる。特に、本発明では、バルク部においては、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、IG効果の高いものとなり、たとえ低酸素濃度のシリコンウェーハであっても十分にIG効果を発現することが出来るものとなる。

【0053】この場合、熱処理を急速加熱・急速冷却装置により行うことが望ましい。この装置は、いわゆるRTA装置と呼ばれるもので、枚葉式の自動連続熱処理装置であって、熱処理前後の加熱、冷却を数秒～数百秒で行うので、弊害の多い長時間の熱履歴をウェーハに与えることなく、数秒～数百秒の短時間の効果的な熱処理を施すことができる。

【0054】また、ウェーハ表面の窒素を外方拡散させるための熱処理雰囲気は、酸素、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気で行うのが好ましい。このようなガス雰囲気中で熱処理をすることによって、シリコンウェーハに有害となる表面酸膜を形成させることなく、効率的に窒素を外方拡散させることができる。特に、水素、アルゴンあるいはこれらの混合雰囲気のような、還元性の雰囲気中で高温熱処理を行なうと、ウェーハ表面の結晶欠陥が消滅し易いのでより好ましい。

【0055】このようにして、窒素をドーパしたCZ法によるシリコン単結晶ウェーハであって、該シリコン単結晶ウェーハ表面の窒素が、熱処理により外方拡散されているという本発明のシリコン単結晶ウェーハを得ることが出来る。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。まず、本発明で使用するCZ法による単結晶引上げ装置の構成例を図3により説明する。図3に示すように、この単結晶引上げ装置30は、引上げ室31と、引上げ室31中に設けられたルツボ32と、ルツボ32の周囲に配置されたヒータ34と、ルツボ32を回転させるルツボ保持軸33及びその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶5を保持するシードチャック6と、シードチャック6を引上げるワイヤ7と、ワイヤ7を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えて構成されている。ルツボ32は、その内側のシリコン融液（湯）2を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34の外側周囲には断熱材35が配置されている。また、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を逃して単結晶を冷却する不図示の筒状の冷却装置を設けてもよい。別に、最近では引上げ室31の水平



(8)

特開平11-349394

13

方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる。いわゆるMCZ法が用いられることも多い。

【0057】次に、上記の単結晶引上げ装置30による単結晶育成方法について説明する。まず、ルツボ32内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約1420°C）以上に加熱して融解する。この時、窒素をドープするために、例えば窒化膜付きシリコンウエーハを投入しておく。次に、ワイヤ7を巻き出すことにより融液2の表面略中心部に種結晶5の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸33を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ7を回転させながら巻き取り種結晶5を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の窒素をドープした単結晶棒1を得ることができる。

【0058】次に、得られた窒素含有シリコン単結晶棒をスライスして、所定のウエーハ加工を施して得られるウエーハに熱処理を加えてウエーハ表面の窒素を外方拡散させることになるが、本発明ではこの熱処理に急速加熱・急速冷却できる装置を使用することにした。このRTA装置としては、熱放射によるランプ加熱器のような装置を挙げることができる。また、その他市販されているものとして、例えばAST社製、SHS-2800のような装置を挙げることができ、これらは特別複雑で高価なものではない。

【0059】ここで、本発明で使用するRTA装置の一例を図4に示す。図4の熱処理装置20は、例えば炭化珪素あるいは石英からなるベルジヤ21を有し、このベルジヤ21内でウエーハを熱処理するようになっている。加熱は、ベルジヤ21を回転するように配置される加熱ヒータ22、22'によって行う。この加熱ヒータは上下方向で分割されており、それぞれ独立に供給される電力を制御できるようになっている。もちろん加熱方式は、これに限定されるものではなく、いわゆる輻射加熱、高周波加熱方式としてもよい。加熱ヒータ22、22'の外側には、熱を遮蔽するためのハウジング23が配置されている。

【0060】炉の下方には、水冷チャンバ24とベースプレート25が配置され、ベルジヤ21内と、外気とを封鎖している。そしてシリコンウエーハ28はステージ27上に保持されるようになっており、ステージ27はモータ29によって上下動自在な支持軸26の上端に取り付けられている。水冷チャンバ24には横方向からウエーハを炉内に出し入れできるように、ゲートバルブによって開閉可能に構成される不図示のウエーハ挿入口が設けられている。また、ベースプレート25には、ガス流入口と排気口が設けられており、炉内ガス雰囲気を整えることができるようになっている。

【0061】以上のような熱処理装置20によって、窒

14

素含有シリコンウエーハの急速加熱・急速冷却する熱処理は次のように行われる。まず、加熱ヒータ22、22'によってベルジヤ21内を、例えば900°C〜シリコンの融点以下の所望温度に加熱し、その温度に保持する。分割された加熱ヒータそれぞれを独立して供給電力を調節すれば、ベルジヤ21内を高さ方向に沿って温度分布をつけることができる。したがって、ウエーハの処理温度は、ステージ27の位置、すなわち支持軸26の炉内への挿入量によって決定することができる。熱処理雰囲気は、酸素、水素、アルゴンあるいはこれらの混合ガスが使用される。

【0062】ベルジヤ21内が所望温度で維持されたなら、熱処理装置20に隣接して配置される、不図示のウエーハハンドリング装置によってウエーハを水冷チャンバ24の挿入口から入れ、最下端位置で待機させたステージ27上に例えばS/Cボートを介してウエーハを受ける。この時、水冷チャンバ24およびベースプレート25は水冷されているので、ウエーハはこの位置では高温化しない。

【0063】そして、ウエーハのステージ27上への載置が完了したなら、すぐにモータ29によって支持軸26を炉内に挿入することによって、ステージ27を900°C〜シリコンの融点以下の所望温度位置まで上昇させ、ステージ上のシリコンウエーハに高温熱処理を加える。この場合、水冷チャンバ24内のステージ下端位置から、所望温度位置までの移動には、例えば20秒程度しかかからないので、ウエーハは急速に加熱されることになる。

【0064】そして、ステージ27を所望温度位置で、所定時間停止（数秒〜数百秒）させることによって、ウエーハに停止時間分の高温熱処理を加えることができる。所定時間が経過し高温熱処理が終了したなら、すぐにモータ29によって支持軸26を炉内から引き抜くことによって、ステージ27を下降させ水冷チャンバ24内の下端位置とする。この下降動作も、例えば20秒程度で行うことができる。ステージ27上のウエーハは、水冷チャンバ24およびベースプレート25が水冷されているので、急速に冷却される。最後に、ウエーハハンドリング装置によって、ウエーハを取り出すことによって、熱処理を完了する。さらに熱処理するウエーハがある場合には、熱処理装置20の温度を降温させていないので、次々にウエーハを投入し連続的に熱処理をすることができる。

【0065】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施の形態を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】図3に示した引上げ装置30で、20インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを60Kgチャージし、直径6インチ、方位<100>のシリコン単結晶棒

15

を平均引上げ速度を1.20~0.40mm/minに下げながら引上げを行った(単結晶の直胴長さ約60cm)。シリコン融液の湯温は約1420℃、炉内構造(HZ)は通常のものを使用し、結晶軸方向温度勾配等に特別の配慮はしなかった。窒素ドーピング量は $1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>とし、酸素濃度は7~10ppm a (JEIDA)とした。そして、引上げ速度を1.0~0.3mm/min(結晶中心部のF/G値で0.282~0.084mm<sup>3</sup>/℃·min)に変化させて引上げた。

【0066】ここで得られた単結晶から、ウエーハを切り出し、鏡面加工を施してシリコン単結晶の鏡面ウエーハを作製し、グローイン欠陥(FPD, LEP(LSEP, LFPD))の測定を行った。また、熱酸化処理を施してOSFリング発生の有無を確認した。その結果を基に、図5及び図1の欠陥分布図を作成した。図5から引上げ速度が0.84mm/min以下(図1ではF/G値が0.237mm<sup>3</sup>/℃·min以下)でV-リッチ領域が縮小していることが判る。そしてこの外側のI-リッチ領域には転位クラスターが存在しないことが確認された。通常の窒素ドーピングで引上げた場合に現れるN-領域/I-リッチ領域の境界線(図6参照)は、窒素ドーピングの場合には確認出来なかった。また、極小さいCOP等のピットも存在せず、このウエーハの酸化膜耐圧特性は、C-モード良品率で100%であった。

【0067】(比較例)比較例として窒素ドーピングを行わず、引上げ速度を0.7~0.4mm/minに下げながら引上げた以外は実施例と全く同様の条件で引上げを行った。その結果、図6及び図2に示した欠陥分布図を得た。図6からも明らかなように、V-リッチ領域を縮小させるには引上げ速度で0.6mm/min(図2ではF/G:0.157mm<sup>3</sup>/℃·min)以下と低速であった。しかも、この領域には転位クラスターが検出された。

【0068】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に含まれる。

【0069】例えば、上記実施形態においては、直径6インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げた説明したが、本発明はこれには限定されず、結晶全面

(9)

特開平11-349394

16

で格子間シリコンが過剰となる条件で引上げるとともに、窒素をドーピングしながら結晶を引上げるようにすれば、直径8~16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、窒素をドーピングしながら結晶全面で格子間シリコンが過剰となる条件で結晶を引上げた場合、I-リッチ領域となる引上げ速度を高速側にシフトさせることができると共に、I-リッチ領域にある転位クラスターを排除させることができ、極低欠陥結晶を安定して高生産性と高歩留りで作製することができる。さらにこの結晶に熱処理を施すことにより、表面近傍では窒素が外方拡散し、バルク中では窒素によるゲッタリングに十分な酸素析出が起こり、酸化膜耐圧特性に優れたシリコン単結晶ウエーハを高生産性でかつ簡単に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒素をドーピングしたシリコン単結晶における、結晶の径方向位置を横軸とし、F/G値を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

【図2】従来の引上げ方法における結晶内の結晶の径方向位置を横軸とし、F/G値を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

【図3】本発明で使用したC2法による単結晶引上げ装置の概略説明図である。

【図4】本発明で使用した急速加熱・急速冷却装置の一例を示す概略説明図である。

【図5】本発明の窒素をドーピングしたシリコン単結晶における、結晶の径方向位置を横軸とし、引上げ速度を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

【図6】従来の引上げ方法における結晶内の結晶の径方向位置を横軸とし、引上げ速度を縦軸とした場合の諸欠陥分布図である。

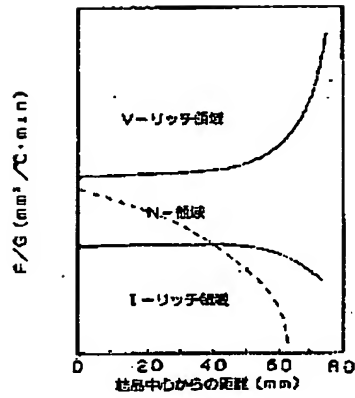
【符号の説明】

1...成長単結晶、2...シリコン融液、3...湯面、4...固液界面、5...種結晶、6...シードチャック、7...ワイヤ、30...単結晶引上げ装置、31...引上げ室、32...ルツボ、33...ルツボ保持軸、34...ヒータ、35...断熱材、20...熱処理装置、21...ベルジャ、22、22'...加熱ヒータ、23...ハウジング、24...水冷チャンバ、25...ベースプレート、26...支持軸、27...ステージ、28...シリコンウエーハ、29...モータ。

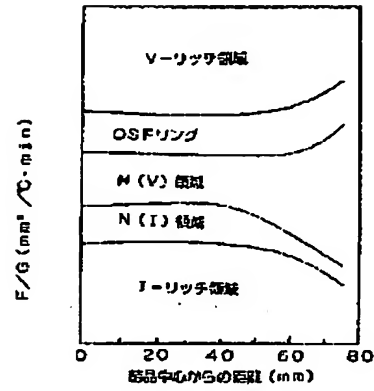
(10)

特開平11-349394

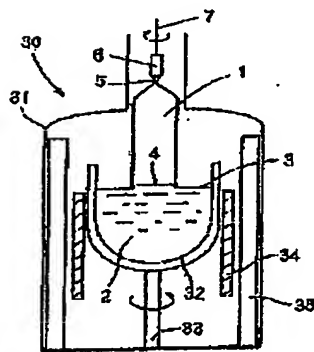
【図1】



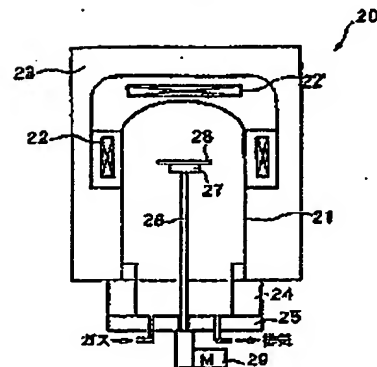
【図2】



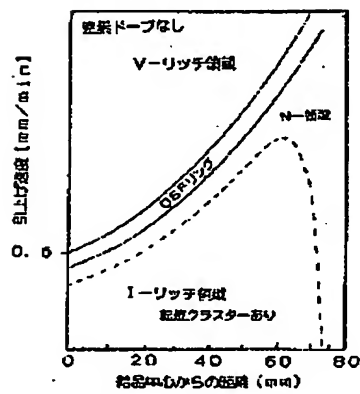
【図3】



【図4】



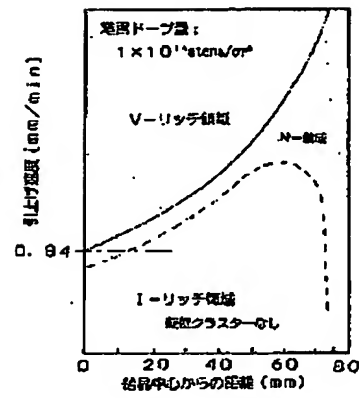
【図6】



(11)

特開平11-349394

【図5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 村岡 正三  
群馬県安中市曙部2丁目1番1号 信越半  
導体株式会社半導体磁部研究所内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**